

## Reaktionen von Brenzcatechin mit Methyl- und Phenyldichlorphosphin

Von

M. Wieber und W. R. Hoos

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 2. August 1969)

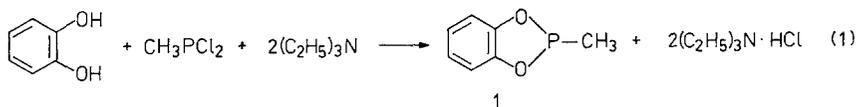
$\text{CH}_3\text{PCl}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$  reagieren mit Brenzcatechin bei Anwesenheit von Triäthylamin als  $\text{HCl}$ -Akzeptor zu 2-Methyl- bzw. 2-Phenyl-1,3,2-benzodioxaphosphol. Dabei hängt die Ausbeute sehr stark von den Reaktionsbedingungen ab, da die Produkte ihrerseits mit Brenzcatechin unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung oder mit sich selbst unter Disproportionierung reagieren können, wobei 2-Organo-2,2'-spirobi[1,3,2-benzodioxaphosphol] entsteht.

### *Reactions of Catechol with Methyl- and Phenyldichlorophosphine*

$\text{CH}_3\text{PCl}_2$  and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$  react in presence of  $\text{Et}_3\text{N}$  with catechol with the formation of 2-methyl- and 1.3.2-benzodioxaphosphole (1) and 2-phenyl-1.3.2-benzodioxaphosphole (3), resp. The yields depend strongly on the reaction conditions because the said products are susceptible to a further reaction with catechol and to a disproportionation giving 2,2'-spirobi-[1.3.2-benzodioxaphospholes] (2 and 4, resp.).

Die Reaktion von Methylchlorphosphin mit aliphatischen und aromatischen Dithiolen führt glatt und in guten Ausbeuten zu 1,3,2-Dithiaphospholanen und -phosphorinanen<sup>1</sup>.

Eine entsprechende Reaktion mit Brenzcatechin nach

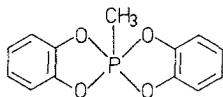


ist zwar prinzipiell durchführbar<sup>2</sup>, die Ausbeute an 2-Methyl-1,3,2-benzodioxaphosphol (1) beträgt jedoch bestenfalls etwa 50% der erwarteten Menge. Bei der Reaktion entsteht immer ein Nebenprodukt, das vor kurzem als

<sup>1</sup> M. Wieber, J. Otto und M. Schmidt, *Angew. Chem.* **76**, 648 (1964).

<sup>2</sup> M. Wieber und J. Otto, *Chem. Ber.* **100**, 974 (1967).

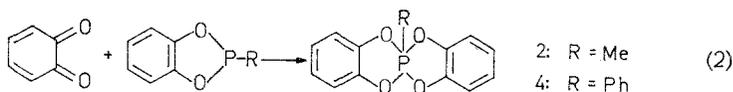
2-Methyl-2,2'-spirobi[1,3,2-benzodioxaphosphol] (**2**) identifiziert werden konnte<sup>3</sup>. Dieses Nebenprodukt **2** entsteht bei der Darstellung von **1** bevorzugt, wenn nicht Sorge getragen wird, daß die Reaktionsmischung einen geringen Überschuß (10%) an Triäthylamin enthält; **2** entsteht ausschließlich, wenn man nicht einen HCl-Akzeptor zusetzt, sondern versucht, HCl durch Kochen auszutreiben.



2

Dasselbe gilt auch für die zu (1) analoge Reaktion von Phenyldichlorphosphin mit Brenzcatechin<sup>4</sup>. Dabei entsteht 2-Phenyl-1,3,2-benzodioxaphosphol (**3**) in besserer Ausbeute (etwa 80%) und 2-Phenyl-2,2'-spirobi[1,3,2-benzodioxaphosphol] (**4**) als Nebenprodukt in geringerem Maße.

Die Identität der Spiroverbindungen wurde durch analytische Daten, <sup>1</sup>H-NMR und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren, sowie durch unabhängige Synthese aus 2-Methyl- bzw. 2-Phenyl-1,3,2-benzodioxaphosphol und o-Benzochinon<sup>5</sup> sichergestellt<sup>6</sup>.



Zur Aufklärung der Reaktion sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Bildung von 2-Organo-2,2'-spirobi[1,3,2-benzodioxaphosphol] aus 2-Organo-1,3,2-benzodioxaphosphol beim Erhitzen.

Um zu prüfen, ob die Bildung des Nebenprodukts bei der Darstellung des Phosphols auf eine Nebenreaktion oder eine Folgereaktion zurückzuführen ist, wurde reines, isoliertes **1** bzw. **3** denselben Bedingungen unterworfen, die bei der Darstellung der Verbindungen vorhanden sind. **1** und **3** wurden also einmal einige Zeit in Substanz und in Lösung auf etwa 120° erhitzt und zum anderen mit einer katalytischen Menge Säure (AlCl<sub>3</sub>) versetzt.

Dabei zeigte sich, daß eine Reaktion stattfand, die sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch verfolgen ließ: Das durch <sup>31</sup>P-Kopplung verursachte Dublett der CH<sub>3</sub>-P-Protonen ( $J = 9,2$  Hz) der Verbindung **1** nimmt an Fläche ab, während ein neues Dublett ( $J = 17,9$  Hz), das der Spiroverbindung **2**, in demselben Maße auftritt. Daneben erscheint ein weiteres

<sup>3</sup> M. Wieber und W. R. Hoos, Tetrahedron Letters **51**, 5333 (1968).

<sup>4</sup> K. D. Berlin und M. Nagabhushanam, J. org. Chem. **29**, 2056 (1964).

<sup>5</sup> Chem. Zbl. **1963**, 5239; DAS 1 126 852, Erf. L. Horner.

<sup>6</sup> Vgl. F. Ramirez, Pure appl. Chem. **9**, 337 (1964); Tetrahedron Letters **1966**, 2151, 3053; Tetrahedron **24**, 1785 (1968); R. S. Edmundson, Chem. and Ind. **1967**, 1809; M. Sanchez, R. Wolf, R. Burgada, F. Mathis, Bull. Soc. Chim. France **1968**, 773.

Signal als breites Multiplett bei etwa derselben chemischen Verschiebung wie die  $\text{CH}_3$ -Resonanz der Spiroverbindung **2**. Bei der präparativen Isolierung der Spiroverbindung nach beendeter Reaktion (in Substanz nach etwa 20 Stdn., mit  $\text{AlCl}_3$ -Katalysator nach 2 Stdn., in Lösung ohne Katalysator nach 4 Tagen) zeigt sich, daß daneben Methylcyclotetra- bzw. Methylcyclopentaphosphin als Reaktionsprodukt entstanden war. Die Zersetzung von **1** kann damit als Disproportionierung, wie sie bisher nur an Organofluorosphinen beobachtet wurde<sup>7, 8</sup>, formuliert werden:



Das bei der Reaktion entstehende Methyloligophosphin konnte präparativ isoliert, durch Analysen,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und Synthese einer Vergleichsprobe<sup>9</sup> identifiziert werden.

Eine analoge Disproportionierung erleidet auch das 2-Phenyl-1,3,2-benzodioxaphosphol. Dabei ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Methylverbindung deutlich herabgesetzt. Dies steht mit der höheren Ausbeute an Phosphol bei dessen Darstellung in Einklang.

Ein genauer Reaktionsmechanismus für diese Disproportionierung kann derzeit noch nicht angegeben werden, kinetische Untersuchungen sind in Arbeit. Es wird auch untersucht, ob sich ein monomeres Phosphiniden  $\text{RP}$  durch Abfangen nachweisen läßt, wie dies *U. Schmidt* durch Depolymerisation von  $(\text{RP})_n$  gelungen ist<sup>10</sup>.

2. Bildung von 2-Organo-2,2'-spirobi[1,3,2-benzodioxaphosphol] aus 2-Organo-1,3,2-benzodioxaphosphol bei Anwesenheit einer Base und Brenzcatechin.

Wie gezeigt, ist 2-Organo-1,3,2-benzodioxaphosphol in Lösung und bei Abwesenheit einer Säure bzw. Anwesenheit einer Base (Triäthylamin) recht stabil. Es ist daher zu untersuchen, warum bei der Darstellung der Verbindungen die Ausbeute an Reinsubstanz bisher unter etwa 50% im Falle der Methyl-Verbindung, bei 80% im Falle der Phenylverbindung liegt.

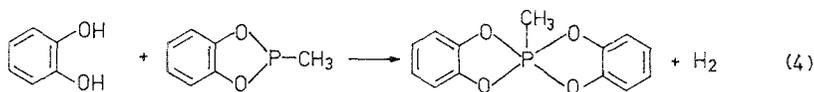
Verbindung **1** wurde deshalb in Substanz sowie in Benzol und in Dioxan, entsprechend der Darstellung, mit einer geringen Menge Triäthylamin und einem Äquivalent Brenzcatechin versetzt. Dabei fiel zunächst ein dicker, farbloser Niederschlag aus, dessen Zusammensetzung bisher nicht geklärt ist und der sich beim Erwärmen ( $80^\circ$ ) unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung wieder löst.

<sup>7</sup> *F. Seel*, Z. anorg. allgem. Chem. **341**, 196 (1966).

<sup>8</sup> *R. Schmutzler*, Chem. and Ind. **1962**, 1868; J. Chem. Soc. **1969**, 840.

<sup>9</sup> *A. Henderson*, *M. Epstein* und *F. Seichter*, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2462 (1963).

<sup>10</sup> *U. Schmidt*, *J. Boie*, *C. Osterroht*, *R. Schröer* und *H. F. Grützmacher*, Chem. Ber. **101**, 1381 (1968).



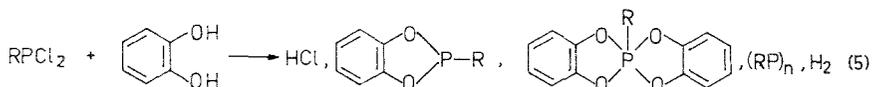
Die Umsetzung ist quantitativ, wie durch Ausbeutebestimmung ( $\text{H}_2$  volumetrisch und durch Verbrennungsanalyse) und durch Verschwinden der OH-Bande des Brenzcatechins im IR-Spektrum gezeigt werden konnte.

Der Reaktionsablauf wird dabei wahrscheinlich durch das Redoxpotential Brenzcatechin/o-Benzochinon bestimmt, wobei letzteres durch das Phosphol in einer *Ramirez*-Reaktion aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

Einen Hinweis dafür, daß die Höhe des Redoxpotentials für die ziemlich ungewöhnliche Reaktion bestimmend ist, liefert die Umsetzung von **1** mit Tetrachlorbrenzcatechin und Hydrochinon.

Auch hierbei wird in beiden Fällen Wasserstoff entwickelt, allerdings nur etwa 40% der ber. Menge, und dies auch nur nach bedeutend längerer Reaktionsdauer (3 Tage). Dies ist im Falle von Tetrachlorbrenzcatechin auf das positivere Redoxpotential, im Falle des Hydrochinons auf die Unmöglichkeit der Bildung einer sehr stabilen Spiroverbindung zurückzuführen. Infolge der langen Reaktionsdauer (3 Tage bei  $100^\circ$ ) konkurrieren andere Reaktionen und es wird nicht die stöchiometrische Menge  $\text{H}_2$  entwickelt.

Zusammengefaßt zeigen diese Untersuchungen, daß die Reaktion von Brenzcatechin mit Organodichlorphosphinen nach dem Schema



recht komplex verläuft, daß es aber möglich ist, durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen das eine oder andere Produkt selektiv darzustellen.

Den Farbenfabriken Bayer danken wir für die Chemikalienspende, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

1. *Reaktion von Methylchlorphosphin<sup>2</sup> und Phenylchlorphosphin mit Brenzcatechin bei Anwesenheit von Triäthylamin als HCl-Akzeptor*

0,2 Mol Brenzcatechin und 0,44 Mol Triäthylamin werden in 1000 ml Äther gelöst und auf  $0^\circ$  gekühlt. Dazu läßt man in trockener  $\text{N}_2$ -Atmosphäre

unter Rühren 0,2 Mol des Organodichlorphosphins, gelöst in 200 ml Äther, langsam zutropfen. Es wird 1 Stde. bei Zimmertemp. nachgerührt, vom ausgeschiedenen Hydrochlorid abfiltriert, der Äther am Vak. abgezogen und der ölige Rückstand am Ölpumpenvak. schnell destilliert.

1<sup>2</sup>: Sdp.<sub>0,05</sub> 23—25° C, Schmp. 2° C, Ausb. 50%.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>P (154,1). Ber. C 55,8, H 5,26, P 19,3.

Gef. C 54,9, H 4,98, P 19,8. *MG* (kryoskop., Benzol): 152.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (5proz. Lösung in CDCl<sub>3</sub>; δ-Werte, ppm gegen *TMS* int.). Aromat. H = 6,9, CH<sub>3</sub>-Dubl. = 1,10; *J*<sub>31P-CH<sub>3</sub></sub> = 9,2 Hz.

2: Sdp.<sub>0,05</sub> 110—114° C, Schmp. 72—74° C, Ausb. 28%.

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>P (262,2). Ber. C 59,6, H 4,23, P 11,8.

Gef. C 59,3, H 4,41, P 11,5. *MG* (Benzol) 262.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Aromat. H = 6,9, CH<sub>3</sub>-Dubl. = 1,85; *J*<sub>31P-CH<sub>3</sub></sub> = 17,9 Hz. <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (in Benzol) Resonanz bei —1,85 ppm gegen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

3: Sdp.<sub>0,1</sub> 91° C, Schmp. 28° C, Ausb. 82%.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>P (216,2). Ber. C 66,7, H 4,20, P 14,3.

Gef. C 66,2, H 4,26, P 14,5. *MG* (Benzol) 223

4: Schmp. 181° C, Ausb. 15%.

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>P. Ber. C 66,7, H 4,04, P 9,6.

Gef. C 66,5, H 3,98, P 9,2.

<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (in Benzol) Resonanz bei + 9,00 ppm gegen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

## 2. Reaktion von Methyl- und Phenyl-dichlorphosphin mit Brenzcatechin in Chlorbenzol

0,2 Mol Brenzcatechin und 0,2 Mol Organodichlorphosphin werden in 1 l Chlorbenzol gelöst und solange unter Durchleiten von N<sub>2</sub> gekocht, bis kein HCl mehr entweicht. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Vak. wird im Falle a) der Methylverbindung der ölige Rückstand destilliert, im Falle b) die Phenylverbindung aus Benzol umkristallisiert.

a) Hauptfrakt. Sdp.<sub>0,05</sub> 110—114° C, Ausb. (bez. auf Brenzcatechin) 92% 2.

b) Verb. 4. Schmp. 177—179° C, Ausb. (bez. auf Brenzcatechin) 87%.

## 3. Thermische Behandlung von 1 und 3

1 und 3 werden 5 Tage in Substanz auf 120° erhitzt. Die Destillation des Reaktionsproduktes von 1 liefert zwei Fraktionen.

Vorlauf: Sdp.<sub>0,05</sub> 80—110° C = laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und Analysen-Gemisch von 2 + (CH<sub>3</sub>P)<sub>n</sub> im Verh. 1 : 2. Hauptfrakt. (= Verb. 2), Sdp.<sub>0,05</sub> 110—114° C.

Das zweimalige Umkristallisieren des Reaktionsproduktes von 3 aus Benzol liefert Verb. 4, Schmp. 177—179° C, Ausb. (bez. auf Brenzcatechinreste) 80%, und aus der Mutterlauge eine gelbe glasartige Masse; laut Analysen: 4 + (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P)<sub>n</sub> im Verh. 1 : 1.

4.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Kontrolle der Disproportionierung von **1**

In NMR-Röhrchen wird 1. eine Probe von **1** in Substanz, 2. eine Probe von **1** in Substanz mit katalyt. Menge  $\text{AlCl}_3$ , 3. eine Probe von **1** als 30proz. Lösung in Chlorbenzol auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt und in bestimmten Zeitintervallen das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen. Dabei verliert im Verlaufe der Reaktion das P— $\text{CH}_3$ -Dublett von **1** ( $J = 9,2\text{ Hz}$ ) an Fläche, während das von **2** ( $J = 17,9\text{ Hz}$ ) zunimmt. In Prozent an noch vorhandenem **1** ausgedrückt, ergibt sich folgendes Bild:

Reaktionsdauer	0	1	2	4	12	28	75 Stdn.
Probe 1	100	100	91	75	35	0	0
Probe 2	100	12	5	0	0	0	0
Probe 3	100	95	88	80	59	25	10

5. Reaktion von **1** mit Brenzcatechin

1,42 g **1** und 1,02 g Brenzcatechin werden in 50 ml Dioxan gelöst. Im schwachen Argonstrom werden dazu etwa 0,5 g  $\text{Et}_3\text{N}$  getropft. Unter Erwärmen fällt ein dicker farbloser Niederschlag aus. Beim Kochen unter Rückfluß löst sich dieser wieder innerhalb von 1 Stde. auf. Gleichzeitig entwickelt sich ein Gas, das mit dem sehr langsam strömenden Trägergas Argon zuerst durch eine auf  $-70^\circ$  gekühlte Falle und dann durch ein mit  $\text{CuO}$  beschicktes Verbrennungsrohr geleitet wird. Das daraus bei der Verbrennung entstehende Wasser wird an  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  bis zur Gewichtskonstanz des letzteren absorbiert und gravimetrisch bestimmt.

Auswaage 169,1 mg  $\text{H}_2\text{O} \hat{=} 101,5\%$  d. Th.

Im IR-Spektrum ist keine OH-Bande mehr zu finden. Die Destillation nach Abziehen des Dioxans liefert 2,32 g **2** (96% d. Th.); Sdp.<sub>0,4</sub> 118— $120^\circ\text{C}$ .

6. Reaktion von **1** mit Tetrachlorbrenzcatechin und Hydrochinon

Die Umsetzung wird wie bei 5. durchgeführt. Dabei entwickeln sich bis zur Gewichtskonstanz des Absorptionsrohres etwa 40% der ber. Menge  $\text{H}_2$ . Das Reaktionsgemisch, das destillativ nicht getrennt werden kann, enthält laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben den erwarteten Reaktionsprodukten wegen der langen Reaktionsdauer auch  $(\text{CH}_3\text{P})_n$  und **2**, entstanden durch Disproportionierung.